

WC-Co系焼結合金の熱定数に関する実験的研究

竹 越 栄 俊, 平 沢 良 男 , 井 村 定 久

1. 結 言

WC-Co 系焼結合金は、超硬合金として切削工具材料などにきわめて広く使用され、それらの機械的性質、合金組織などに関して多数の研究^{(1)~(3)}が行われている。さらに最近、その高温における耐摩耗性、高硬度、高剛性率などが注目され、高温用金型材料、熱間圧延ロール材料などへの実用化研究がなされている。高温用材料として要求される重要な因子としては、高温における機械的強度だけでなく耐酸化性、耐熱衝撃性などがあげられ、これらの性質についても一部報告⁽⁴⁾されている。高温においては、材料内部の温度勾配が大きくなるので、熱応力、熱衝撃といった定常あるいは非定常の熱的性質がとくに問題となる。したがって、この温度勾配を支配する熱物性値として、温度伝導率などの測定が望まれているが、今まであまり注目されず、一部の測定⁽⁵⁾⁽⁶⁾を除いて系統的にはほとんど研究されていない。

本研究では、WC-Co 系焼結合金の熱定数（比熱、熱伝導率、および温度伝導率）の測定を目的としこれら測定値と温度、WCとCoの成分割合、WC粒子の粒径などとの関係について明らかにする。また、比熱および熱伝導率の実験値と、従来までよく知られている2成分混合物系の比熱および熱伝導率の推算式との比較もあわせて行い、このような焼結合金に対する推算式の適用についても検討する。

2. 実験装置および方法

実験は温度伝導率と比熱を別々の装置で測定して求め、熱伝導率はこれらと比重量との間の関係から計算によって算出した。

2.1 温度伝導率の測定法

温度伝導率はフラッシュ法（別名パルス加熱法）による非定常法で測定した。これは1961年Parkerら⁽⁷⁾によって提案された方法で、比較的簡単な装置で短時間に測定できるのが特長である。測定原理は、薄板形の試料の片面に光エネルギーを瞬間的に照射して試料を加熱し、その際の試料裏面の温度上昇曲線から温度伝導率を求める方法である。Parkerらによれば試料の厚さを L (m)、試料裏面の温度上昇が最大値の $1/2$ に達するまでに要する時間を $t_{1/2}$ (hr)とすれば、温度伝導率 a (m^2/hr) は次式で与えられる。

$$a = 1.37 \frac{L^2}{\pi t_{1/2}} \quad (1)$$

したがって、 $t_{1/2}$ を測定すれば a が求められる。

Fig. 1 に温度伝導率測定装置の概略を示す。実験試料③は円板形（ $\phi 12 \times 2$ mm）のものを使用し、片面にレーザー光を照射することによる試料裏面の温度上昇は、裏面の中心にスポット溶接された ϕ

0.08mmのC-A熱電対⑤で測定した。試料表面の温度上昇はふつう1～2℃と小さいので、熱起電力の増加分のみを正確に測定するために、逆電圧装置⑥であらかじめ熱電対の見かけの起電力が零となるようにしておき、レーザー光の照射による起電力の増加分だけを増幅器⑦で約1200倍に増幅した。この増幅された信号は波形記憶装置⑧でいったん記憶したのち、ペンレコーダ⑨で記録した。試料③は電気炉⑫に入れられた石英ガラス管④内に設置され、常温から約1000℃までの測定が可能である。石英ガラス管内部は0.005mmHg以下の真空度に保たれており、試料表面からの対流、伝導による熱損失、および試料の酸化防止などがなされている。

実験は電気炉の温度をPID調節器⑬で目的の温度に設定し、温度が一定になるまでしばらく放置してから行い、約25℃おきに測定した。

2.2 比熱の測定法

Parker ら⁽⁷⁾によれば、フラッシュ法において試料表面の吸収エネルギー量を何らかの方法で測定できれば、比熱の同時測定も可能であるが、レーザー光の不均一性、試料表面のエネルギー吸収率の不明確さなどから比熱測定はかなり誤差が大きい。そこで、本研究では別方法で比熱を測定した。その装置は断熱走査型比熱測定装置（真空理工製SH-3000型）で、その概略図をFig. 2に示す。実験試料④は円柱形でその大きさは約φ16×30mmである。測定方法は、まず内部ヒータ⑤に定電力の電流を流して試料の温度を連続的に上昇させ、その温度上昇に応じてSCR出力⑫によって外部ヒータ⑥にも電流を流し、断熱容器②と均熱容器①の温度差が常に零となるように自動調節し、断熱容器を完全に断熱する。なお、断熱容器と均熱容器との温度差はC-A熱電対⑨で検出し、PID調節器⑪によってSCR出力を調節する。試料の温度上昇はP-R熱電対⑬とデジタル電圧計⑭で0.1μVの分解能で一定時間ごとに測定し、デジタル記録計⑮で記録する。このとき、試料の温度がΔθ(℃)上昇するのに要する時間Δt(sec)を測定すれば、比熱Cp(kcal/kg℃)は次式で与えられる。

$$C_p = 0.239 \frac{W \Delta t}{M \Delta \theta} - \frac{M' C' p}{M} \quad (2)$$

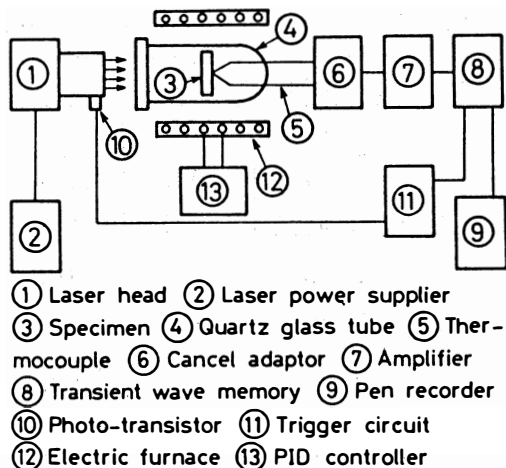


Fig. 1. Block diagram of experimental apparatus for thermal diffusivity.

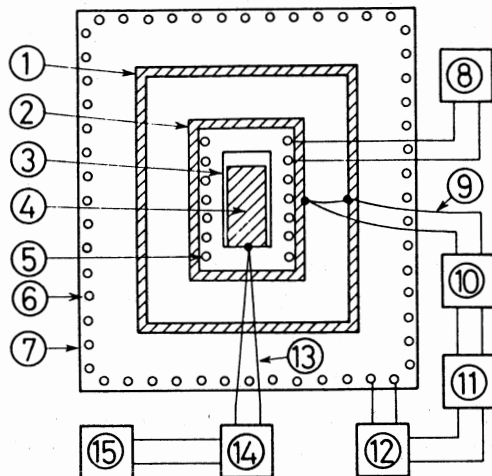


Fig. 2. Block diagram of experimental apparatus for specific heat.

Table I. Chemical composition, specific weight and WC grain size of WC-Co sintered alloys.

	Weight fraction			Specific weight γ (kg/m ³)	WC grain size (μ)
	WC	TaC	Co		
H 1	0.9425	0.0075	0.05	15070	1.0
H 2	0.9425	0.0075	0.05	15070	2.0
G 3	0.90	—	0.10	14590	2.0
G 4	0.85	—	0.15	14000	2.0
G 5	0.75	—	0.25	13140	2.0
G 6	0.80	—	0.20	13550	4.5
G 7	0.75	—	0.25	13130	4.5

ここに、Wは内部ヒータ電力(kW)、Mは試料の重量(kg)、また、 $M'C'p$ は断熱容器の内部構成物の熱容量(kcal/°C)である。あらかじめ各温度における $M'C'p$ を求めておけば、 C_p は式(2)で計算できる。なお、Fig.2の測定装置本体は真空容器内におさめられており、実験開始前にあらかじめ不活性ガスのアルゴンとガス置換され、試料の酸化防止などがなされている。

3. 実験試料

実験試料はTable Iに示すようにH1からG7までの7種類作製し、それぞれの成分重量割合、WC粒度などは表に示す通りである。WCの重量割合は95%から75%まで5種類に、WC粒子の粒径は1 μ から4.5 μ まで3種類に変化させた。なお、H1とH2の試料にはWC粒子の粒径成長を防止するため、わずかのTaCが混入されている。

試料の作製方法は、WC粉末とCo粉末を所定の重量割合となるように混合し、アセトン添加による湿式混合を約10時間行い、アセトンを蒸発除去したのち、約1.5%のパラフィンを成形補助剤として添加し、ついで金型を用いて約1ton/cm²の圧力で成形した。つぎに、700°Cで約1時間脱水水素気流中で予備焼結し、最後に約40分間1360~1425°C、10⁻³mmHgの真空度で本焼結を行った。出来上った試料は表面がほぼ滑らかで、比重量の測定から気孔率はほとんど1%以下であった。Fig.3に1000倍に拡大した各試料の顕微鏡写真を示す。図中の黒く見える部分がWC粒子で、粒子の分散状態および粒径のばらつきはともに良好である。

4. 実験結果および考察

まず実験装置の精度を調べるために、標準試料としてNi(純度99.95%)を選び、温度伝導率の測定

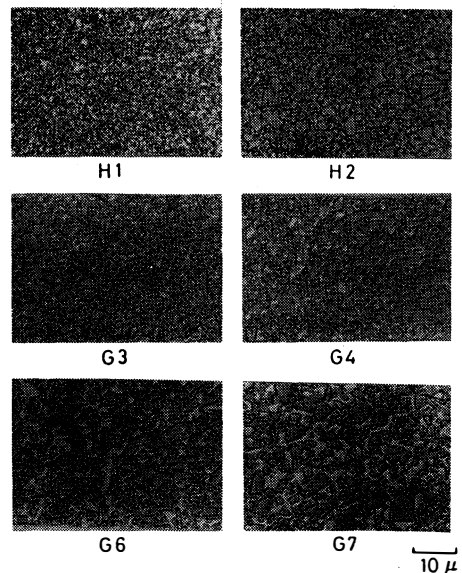


Fig.3. Microscopic structures of WC-Co sintered alloys.

を行った結果を Fig. 4 に示す。図中の○印が実験値、実線が文献値⁽⁸⁾ (Ni純度99.99%)である。図からわかるように実験値と文献値はほぼ一致しており、誤差は最大でも7%以内となっている。Fig. 5 は上述と同じ純度のNiを用いて行った比熱の実験結果を示す。同じく○印が実験値、実線が文献値⁽⁹⁾ (Ni純度99.99%)で、両者はよく一致しており、600℃以上からいくぶん差がでてくるがそれでも最大4%程度である。したがって、温度伝導率および比熱の実験装置とも精度はほぼ満足のいくものである。

4.1 比熱

Fig. 6～8に、WC粒子の粒径別に各実験試料の比熱と温度の関係を示す。各試料とも温度上昇とともに比熱は増加するが、常温から約300℃までかなり急激に増加し、それ以上の温度ではややゆるやかに増加する。つぎに、WCとCoの重量割合と比熱との関連性について検討してみる。たとえば、Fig. 7 および8に示すように、Coの含有量の多い試料ほど比熱が大きくなっている。これはCoの比熱がWCの比熱よりも大きい(Coの比熱はWCの比熱の約2倍強)ためであると思われる。また、同じ成分割合の試料(H1とH2)を比較してみると、全温度域にわたって比熱はほとんど一致することがわかる。H1とH2の試料はWC粒子の粒径のみが異なっているので、この結果は、WCの粒径が変化しても比熱に影響をおよぼさないことを示している。同様な結果は、G5とG7の試料についても成立することがわかったので、G5の比熱は図に示してない。

Fig. 7 にはWC単体の粒子(2μ)の比熱測定結果も同時に示してあるが、この値とCoの比熱から各試料の比熱 C_p^* を次式のように計算してみた。

$$C_p^* = C_{p1}G_1 + C_{p2}(1 - G_1) \quad (3)$$

ここに、 C_{p1} 、 C_{p2} はそれぞれWCとCoの比熱であり、また、 G_1 はWCの重量割合である。Fig. 9 に温度200℃における比熱とWCの重量割合との関係を示す。

○印が各試料の実験値、実線が式(3)の計算値を示す。ただし、式(3)の計算においてCoの比熱は文献値⁽⁹⁾ 0.113kcal/kg℃を使用した。各試料とも実験値と計算値はほぼ3%以内で一致している。他の温度においても全く同様の傾向にあった。式(3)は単なる混合物の比熱の計算式であるから、WC-Co 系焼結合金の比熱はWCとCoの混合物と見なして計算すればよいことがわかった。なお、417℃付近にはCoの変態点が存在し、その温度でCoの比熱は約20%増加して鋭いピークを持つ⁽⁹⁾が、Fig. 6～8の実験結果ではその影響がほとんど見られない。これはWC-Co系焼結合金ではCo量が比較的少ないからであろう。

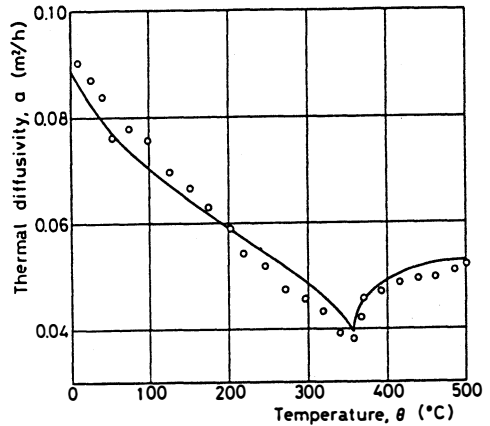


Fig. 4. Comparison between experimental and literature values on thermal diffusivity of nickel.

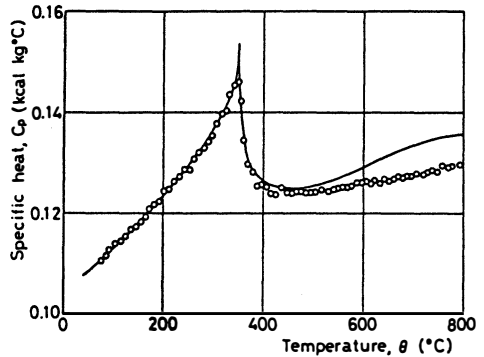


Fig. 5. Comparison between experimental and literature values on specific heat of nickel.

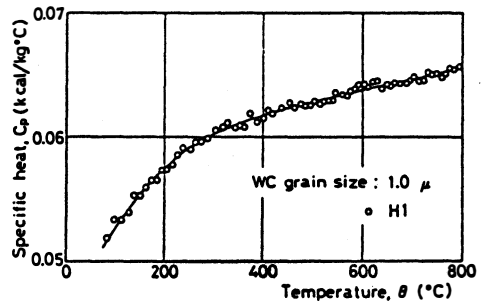


Fig. 6. Relationship between specific heat and temperature.

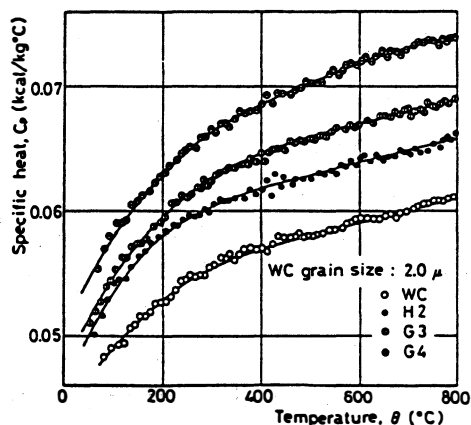


Fig. 7. Relationship between specific heat and temperature.

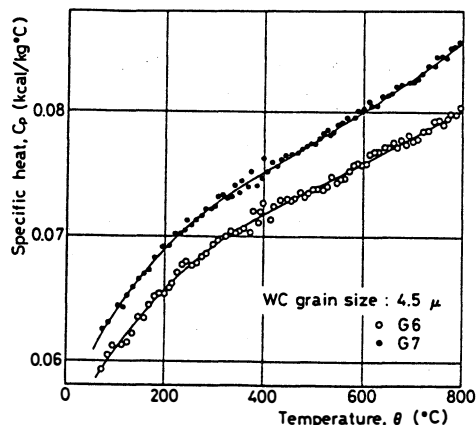


Fig. 8. Relationship between specific heat and temperature.

4.2 温度伝導率

Fig. 10～12に各試料の温度伝導率の測定結果と温度の関係を示す。これらの図は比熱と同様にWC粒子の粒径別に示したものである。各試料とも温度伝導率 a は、比熱と逆に温度上昇とともに減少している。その変化は約300℃までは減少率が大きく、それ以上の温度では徐々に減少がゆるやかになっており、800℃における a は常温の a の約 $1/3$ にまで減少している。この温度伝導率の減少の様子は成分重量割合、WC粒子の粒径などにあまり関係がなく、各試料に共通の結果となっている。WC-Co系焼結合金の温度伝導率の測定例は文献にもほとんど見当たらないが、このように高温において急激に減少する結果は、熱衝撃のような非定常熱現象を考える場合にとくに重要な問題となろう。

WC粒子の粒径が等しくWCとCoの成分割合が異なる場合には、Fig. 11および12に示すように全温度域にわたってCo量が多くなるほど温度伝導率が小さくなっている。また、成分割合が等しくWCの粒径が異なる試料(H1とH2, G5とG7)を比較すると、わずかなではあるがWCの粒径の大きい試料の方が温度伝導率が高い。これらは次節に述べる熱伝導率との関連において考察することにする。

4.3 熱伝導率

熱伝導率 λ と温度伝導率 a 、比熱 C_p 、および比重 γ との間には次の定義式が成立する。

$$\lambda = a C_p \gamma \quad (4)$$

したがって、 a, C_p, γ がわかれば λ は計算によって求めることができる。本研究では a, C_p は前述のように実験によって測定し、また、 γ の常温における測定値はTable Iに示す通りである。 γ の値は

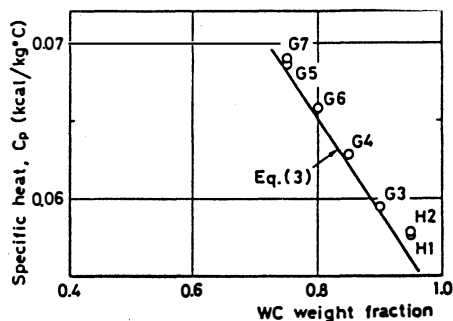


Fig. 9. Relationship between specific heat at 200°C and weight fraction of WC.

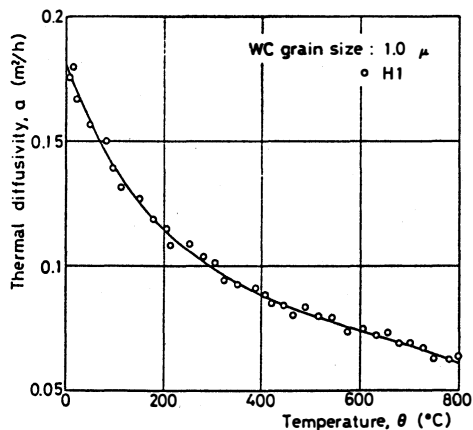


Fig. 10. Relationship between thermal diffusivity and temperature.

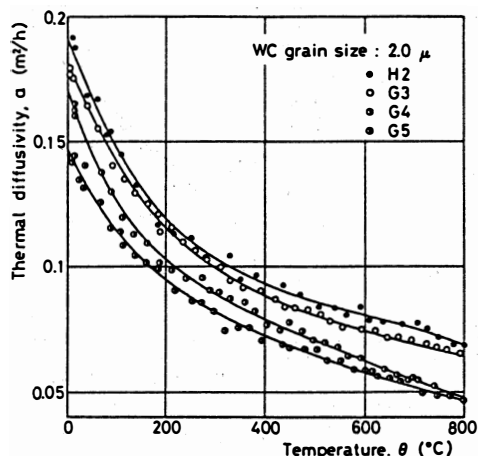


Fig. 11. Relationship between thermal diffusivity and temperature.

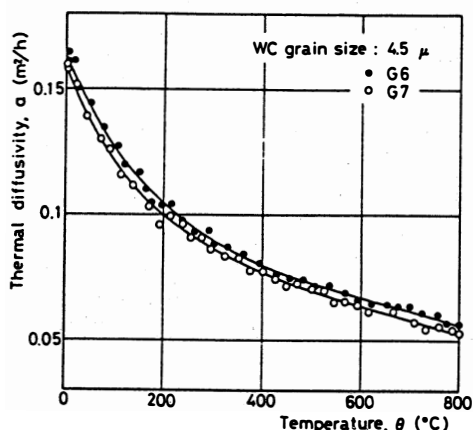


Fig. 12. Relationship between thermal diffusivity and temperature.

高温になると熱膨張のため小さくなるが、その減少量はせいぜい1~2%程度と思われるので、温度による補正は行わなかった。

Fig. 13~15は上述のように計算した熱伝導率と温度の関係を示す。これらの図はWC粒子の粒径別に示したものであるが、各試料とも熱伝導率は温度伝導率の場合と同様に温度上昇とともに減少し、800°Cでは常温の $\frac{1}{2}$ 程度に減少している。これら試料の熱伝導率を他の金属と比較してみると、鉄鋼又は鉄合金の熱伝導率よりも大きく、タングステンやアルミニウムよりも小さい。そして、その温度に関する減少傾向はこれら金属とよく似ている。熱伝導率が鉄又は鉄合金よりも大きいということは、機械材料としてすぐれた面を持っているといえる。

WC粒子の粒径が同じでWCとCoの成分割合が異なる場合、Fig. 14およびFig. 15に示すように、ほぼ全温度域にわたってWC量の割合の多い試料ほど熱伝導率 λ は大きくなっている。いま、これらの結果をもう少し詳細に解析してみる。Fig. 16は温度25°Cにおける各試料の熱伝導率とWCの体積率との関係を示したものである。○印は測定値、実線はWCの粒径別に示した推定線である。この図からWCの粒径が同じであれば、

WCの体積率の大きい試料ほど熱伝導率 λ が大きいことがわかる。これはWCの熱伝導率がCoの熱伝導率にくらべて大きいからと考えられる。また、WCの体積率が同じであれば、WCの粒径が小さい試料ほど λ が小さい。この原因として次のことが考えられる。焼結時においてWC粒子がCo中に析出するとき、粒子

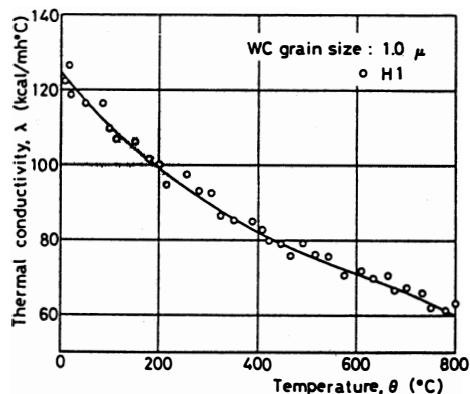


Fig. 13. Relationship between thermal conductivity and temperature.

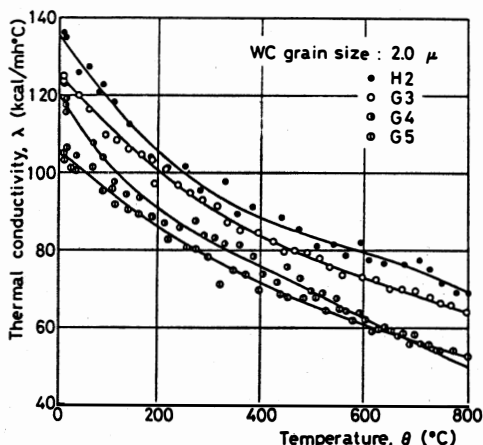


Fig. 14. Relationship between thermal conductivity and temperature.

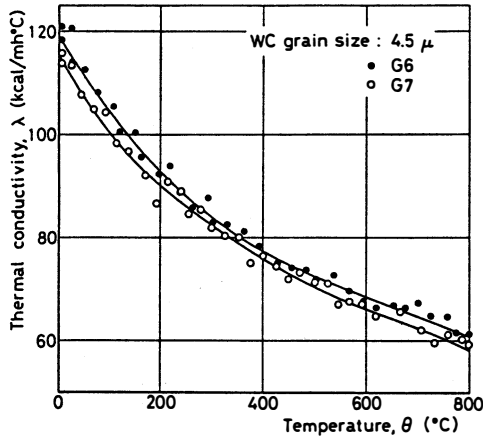


Fig. 15. Relationship between thermal conductivity and temperature.

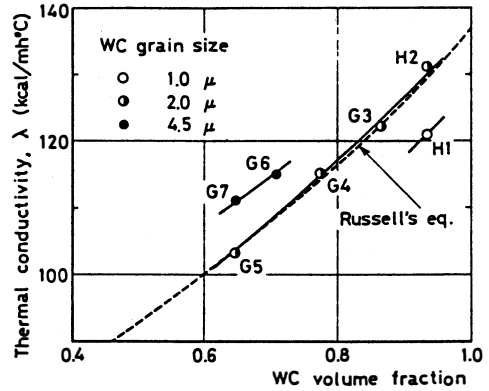


Fig. 16. Relationship between thermal conductivity at 25°C and volume fraction of WC.

の大きさによって粒子形状が微妙に変化すること、さらにWCの粒径が小さくなると単位体積当りの粒子の全表面積が増加するため、WC粒子とCo相間の粒界の熱抵抗が不純物などの影響で増大することなどから、全体として熱伝導率が小さくなると考えられる。

つぎに、熱伝導率について理論的に考察してみる。一般に、連続相の中に気孔が分散している2成分混合物系の熱伝導率に関して、古くから多数の研究が行われ、その中でもとくにEucken⁽¹⁰⁾、Russell⁽¹¹⁾などの理論的研究が有名である。それによれば、熱伝導率 λe は次式に示すとおりである。

$$\lambda e = \lambda_2 \frac{1 - 2V_1 \frac{(\lambda_2/\lambda_1) - 1}{2(\lambda_2/\lambda_1) + 1}}{1 + V_1 \frac{(\lambda_2/\lambda_1) - 1}{2(\lambda_2/\lambda_1) + 1}} \quad (\text{Eucken}) \quad (5)$$

$$\lambda e = \lambda_2 \frac{V_1^{2/3} + (\lambda_2/\lambda_1)(1 - V_1^{2/3})}{V_1^{2/3} - V_1 + (\lambda_2/\lambda_1)(1 - V_1^{2/3} + V_1)} \quad (\text{Russell}) \quad (6)$$

ここに、 λ_1 、 λ_2 はそれぞれ分散相、連続相の熱伝導率であり、 V_1 は分散相の体積率である。上式は主として耐火物を対象とした理論式であるが、今の場合分散相としてWC粒子を、連続相としてCoをあてはめてみることにする。Fig. 16の破線はWC粒子が2 μ の試料について、Russellの式の計算値を示す。ただし、計算においてCoの熱伝導率は文献値⁽¹²⁾60kcal/mh°Cを用い、また、WCの熱伝導率は図の実線の外挿値として137kcal/mh°Cを用いた。図から実験値と計算値はよく一致することがわかる。図には示していないが、Euckenの式で計算してもRussellの結果とほとんど一致する。したがって、WC-Co系焼結合金の熱伝導率は、Co連続相の中にWC粒子が分散した2成分混合物として計算できることがわかる。Fig. 17は温度600°Cにおける熱伝導率とWC体積率の関係を示したものである。この場合もFig. 16と同様に○印は測定値、実線は推定線、破線はWC粒子が2 μ の試料のRussellの式の計算値を示す。G4の測定値がいくぶん小さいこと以外はFig. 16とほぼ同様のことがいえる。

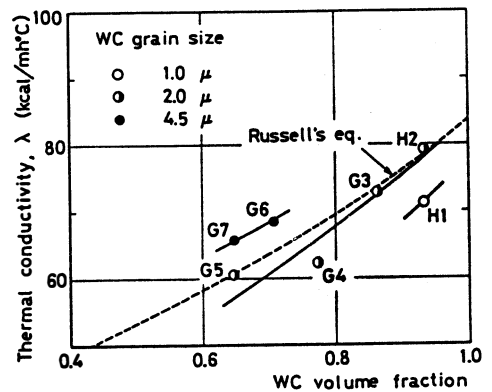


Fig. 17. Relationship between thermal conductivity at 600°C and volume fraction of WC.

5. 結 論

WC-Co 系焼結合金の熱定数（比熱，温度伝導率，および熱伝導率）を常温から800℃までの温度域で測定した結果，以下に示すような結論を得た。

(1) 比熱は温度上昇とともに増大し，また，任意の温度では Co の成分割合の大きい試料ほど比熱が大きい。WC 粒子の粒径には関係しない。

(2) 温度伝導率は温度上昇とともに減少し，800℃では常温の約 $\frac{1}{3}$ となる。また，任意の温度では WC の成分割合および WC の粒径の大きい試料ほど温度伝導率が大きい。

(3) 熱伝導率は温度伝導率と同様に温度上昇とともに減少し，800℃では常温の約 $\frac{1}{2}$ となる。また任意の温度では WC の成分割合および WC の粒径の大きい試料ほど熱伝導率が大きい。

(4) 比熱および熱伝導率は WC-Co 系焼結合金を WC と Co からなる 2 成分混合物とした場合の理論式で計算できる。

最後に，本研究の試料作製等にご協力下さいました東京タングステン(株)の堀弘隆氏に感謝の意を表する。また，実験にご協力下された当時本学学生の今井，越，野坂の三君に感謝いたします。

参考文献

- (1) 牛嶋邦昭，藤井光一，大塚武夫，日本金属学会誌，**43**，895 (1979)。
- (2) 鈴木 寿，林 宏爾，棚瀬照義，中山文夫，粉体および粉末冶金，**25**，62 (1978)。
- (3) 植田文洋，土井英和，富士原由雄，正富宏明，粉体および粉末冶金，**25**，207 (1978)。
- (4) 鈴木一雄，藤原鉄雄，薄井 晋，日本金属学会誌，**40**，211 (1976)。
- (5) Booss, H. J., Trans. Metallurg. Soc. AIME, 215, 395 (1959)。
- (6) 鈴木一雄，藤原鉄雄，真空理工ジャーナル，**6**，11 (1977)。
- (7) Parker, W. J., R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbott, J. Appl. Phys., **32**, 1679 (1961)。
- (8) Touloukian, Y. S., R. W. Powell, C. Y. Ho and M. C. Nicolaou, "The TPRC Data Series", Vol. 10 (1973), IFI/Plenum.
- (9) Touloukian, Y. S. and E. H. Buyco, "The TPRC Data Series", Vol. 4 (1970), IFI/Plenum.
- (10) Eucken, A., VDI Forsch-h., **3**, 1 (1932)。
- (11) Russell, H. W., J. Amer. Ceram. Soc., **18**, 1 (1935)。
- (12) 日本機械学会編，“伝熱工学資料”，p. 295 (1975)，日本機械学会。

Experimental Study on Thermal Properties of WC-Co Sintered Alloys

Eisyun Takegoshi, Yoshio Hirasawa and Sadahisa Imura

Thermal properties, namely the thermal diffusivity, the specific heat and the thermal conductivity, are considered to be important factors for the study of thermal characteristics. In the present study these thermal properties were investigated on the specimens of WC-Co sintered alloys having different compositions of components and different WC grain size in the temperature range from room temperature to about 800°C, and the relationships between the thermal properties and these factors were examined.

The results are summarized as follows:

- (1) The specific heat increased with increasing temperature and decreasing WC weight fraction, while both the thermal diffusivity and the thermal conductivity decreased with increasing temperature and decreasing WC weight fraction.
- (2) When the specimens had the same composition but different WC grain size, both the thermal diffusivity and thermal conductivity increased with increasing WC grain size. However, such tendency was not observed for the specific heat.
- (3) The experimental values of specific heat and thermal conductivity were in good agreement with a well known theoretical equation of mixture based on the assumption that WC-Co sintered alloys were a simple two-component mixtures of WC and Co.

〔英文和訳〕

WC-Co 系焼結合金の熱定数に関する実験的研究

竹越栄俊, 平沢良男, 井村定久

温度伝導率, 比熱, 熱伝導率などの熱定数は熱的性質を明らかにするための重要な因子と考えられる。本研究では WC-Co 系焼結合金について, 試料の成分配合率, WC 粒径などを各種変化させて常温から 800°C 付近までの温度域で測定し, 熱定数とこれらの因子との関連性を考察した。

その結果は以下の通りである。

- (1) 比熱は温度上昇および WC の重量割合が小さいほど増加し, また温度伝導率および熱伝導率は比熱とは逆に, 温度上昇および WC の重量割合が小さいほど減少する。
- (2) WC と Co の成分割合が等しく WC 粒子の粒径が異なる場合, 温度伝導率, 熱伝導率とも WC 粒径の大きいものほど大きくなるが, 比熱に関してはこの傾向は認められなかった。
- (3) 比熱および熱伝導率の実験値は, WC-Co 系焼結合金を WC と Co の単なる 2 成分混合物と見た場合の従来までよく知られている理論式とよく一致することがわかった。

(1983年10月31日受理)